

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327534

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

A61K 7/04

A61K 7/00

(21)Application number : 11-141350

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 21.05.1999

(72)Inventor : HIWATARI TOMOAKI

ITO YOSHIYO

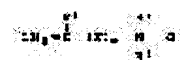
SAITO YUKIO

## (54) COSMETIC

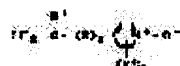
## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a cosmetic, in the case of application to the skin and nails, capable of forming a coating film having low rigidity, flexibility, stretchability, durability, etc., useful for the skin or nails by making the cosmetic include an amineoxide group-containing polymer having a specific weight-average molecular weight.

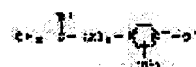
**SOLUTION:** This cosmetic for the skin or nails comprises an amineoxide group-containing polymer having 5,000-1,000,000 weight-average molecular weight. The amine is preferably a polymer comprising (A)  $\geq 1$  wt.% of a unit derived from an amineoxide group-containing unsaturated monomer and (B)  $\leq 99$  wt.% of a unit derived from a hydrophobia unsaturated monomer. A monomer of any of formula I to formula IV (R1 is H or methyl; R2 to R5 are each a 1-24C alkyl, a 6-24C aryl or the like; X is a bifunctional bond group; m is 0 or 1; n is 0-4; p is 0-3; R14 is H, a 1-24C alkyl or the like) or the like is preferable as the component A. A compound of formula V (R15 is a 1-24C alkyl or the like) is preferable as the component B.



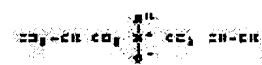
I



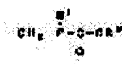
II



III



IV



V

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.02.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327534

(P2000-327534A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\* (参考)

A 6 1 K 7/04

A 6 1 K 7/04

4 C 0 8 3

7/00

7/00

J

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平11-141350

(22) 出願日

平成11年5月21日 (1999. 5. 21)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 樋渡 智章

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 伊藤 佳代

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧品

(57) 【要約】

【課題】 剛性が極めて小さく、柔軟で伸縮性に富み、弾性を有して、持続性や接着性の良好な被膜を形成することができる皮膚用又は爪用化粧料の提供。

【解決手段】 重量平均分子量が5,000~1,000,000のアミノキシド基含有重合体を含む化粧料。アミノキシド基含有重合体としては、アミノキシド基含有単位1重量%以上と疎水性不飽和単量体単位99重量%以下を含む重合体が好ましい。

## 【特許請求の範囲】

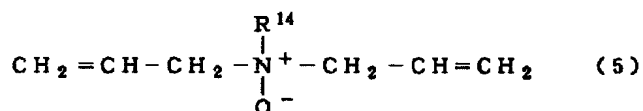
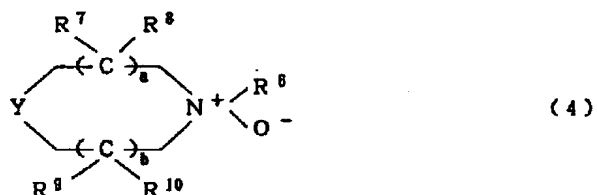
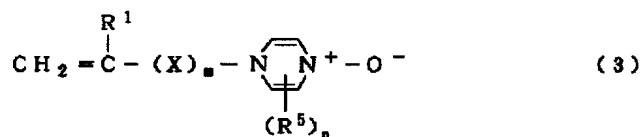
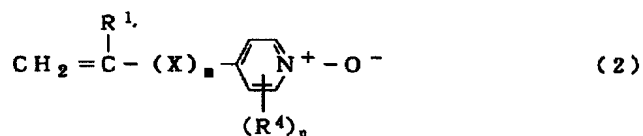
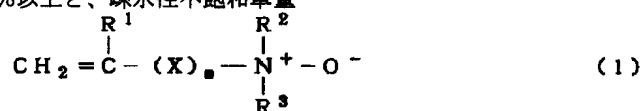
【請求項1】 重量平均分子量が5,000～1,000,000のアミノキシド基含有重合体を含有する皮膚用又は爪用化粧料。

【請求項2】 前記アミノキシド基含有重合体がアミノキシド基を含む不飽和単量体（以下「(a)成分」と記す）由来の単位1重量%以上と、疎水性不飽和単量

体（以下「(b)成分」と記す）由来の単位99重量%以下とからなる重合体である請求項1に記載の化粧料。

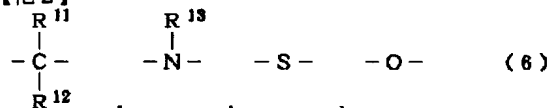
【請求項3】 (a)成分の不飽和単量体が下記一般式(1)～(5)で示される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体である請求項2に記載の化粧料。

## 【化1】

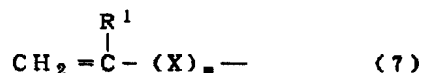


式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基を、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$  は同一でも異っていてもよい炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基又は炭素原子数7～24のアラルキル基を、Xは2価の結合基を、mは0又は1の整数を、nは0～4の整数を、pは0～3の整数を、Yは下記式(6)で示される2価の結合基を、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{13}$  の内少なくとも1つは、下記式(7)で示される不飽和基を、他の $\text{R}^6 \sim \text{R}^{13}$  及び $\text{R}^{14}$  は水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、又は炭素原子数7～24のアラルキル基を、aとbは1～10の整数を、それぞれ示す。

## 【化2】



## 【化3】



【請求項4】 前記アミノキシド基含有重合体中の(a)成分由来の単位の含有割合が1～50重量%である請求項2又は3に記載の爪用化粧料。

【請求項5】 前記アミノキシド基含有重合体中の(a)成分由来の単位の含有割合が15～100重量%である請求項2又は3に記載の皮膚用化粧料。

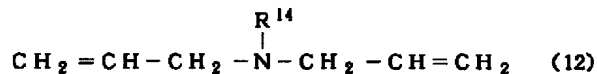
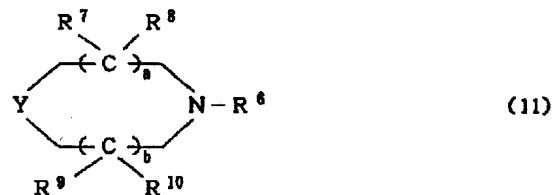
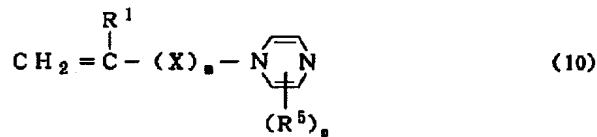
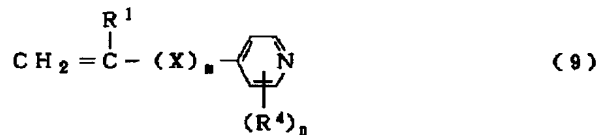
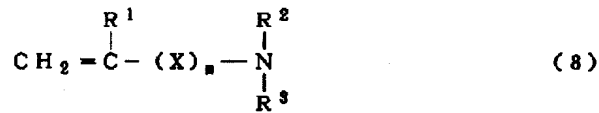
【請求項6】 前記アミノキシド基含有重合体が窒素を含有する前駆体単量体を含む単量体を重合した後、これをオキシド化することによって得られたものである請求項1～5のいずれか1項に記載の化粧料。

【請求項7】 窒素を含有する前駆体単量体が下記式(8)～(12)で示される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体である請求項6に記載の化粧料。

## 【化4】

3

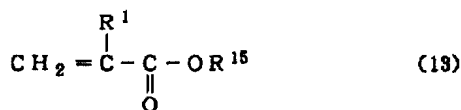
4



式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^{14}$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{Y}$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $m$ ,  $n$ 及び $p$ の定義は前記式(1)～(5)におけるものと同じである。

【請求項8】 疎水性不飽和単量体が下記一般式(13)で示される化合物である請求項2～7のいずれか1項に記載の化粧料。

【化5】



式中 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を、 $\text{R}^{15}$ は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数3～24のシクロアルキル基又は炭素原子数7～24のアラルキル基を示す。

【請求項9】 化粧料中のアミノオキシド基含有重合体の含有量が1～30重量%である請求項1～8のいずれか1項に記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は被膜形成性の化粧料に関するものである。詳しくは、本発明は剛性が小さく、柔軟性に富む、使用感に優れた皮膚用及び爪用の化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】被膜形成性の化粧料としては、化粧持ちを良くするためや、保護、あるいは着色その他の装飾を

目的として、皮膚用や爪用にアニオン系やカチオン系の被膜形成性の高分子化合物を含有する化粧料が開発されている。このような高分子化合物から形成される被膜は、つっぱり感や違和感があったり、べたついたりして使用感が劣っていたり、被膜の持続性が不十分であったりし、更に爪に用いた場合に、接着性が低くてすぐに剥離したりするという問題点があった。特に爪用において、これらの問題を改良するために、両性系の高分子を用いるという提案がなされている(特開平7-55893号公報、特開平9-268113号公報)。しかしながら、これらの両性高分子を用いた場合も、使用感や接着性の点で依然不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】皮膚や爪に使用した場合、剛性が極めて小さく、柔軟で伸縮性に富み、弾力を有していて、持続性及び接着性の良好な被膜を形成することができる重合体を含有する化粧料の提供。

【0004】

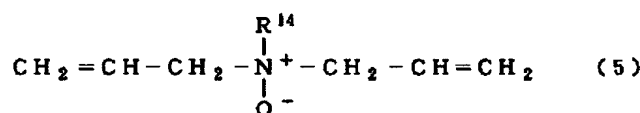
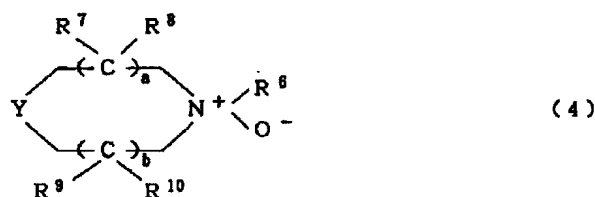
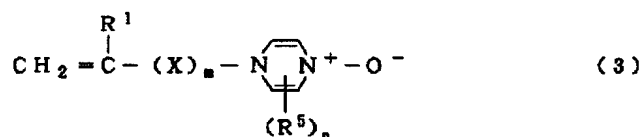
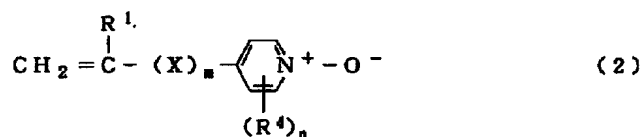
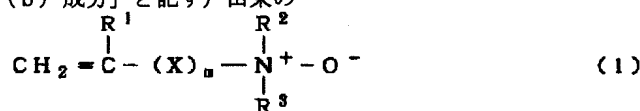
【課題を解決するための手段】本発明者らは、先にアミノオキシド基を有する重合体を含有する毛髪用化粧料を提案した(特開平10-72323号公報)。この重合体は風合いが良好で、かつ毛髪への密着性も大きいという特徴を有しているが、これを皮膚用や爪用の被膜形成用重合体として用いた場合、その持続性が良好であるだけでなく、べたつきもなく、かつ爪へのダメージ(損傷)もないという優れた性質を有していることを見出し、本発明を完成した。

【0005】即ち、本発明の要旨は、重量平均分子量が5,000～1,000,000のアミノキシド基含有重合体を含有する皮膚用又は爪用化粧料、に存している。本発明の他の要旨は、前記アミノキシド基含有重合体がアミノキシド基を含む不飽和単量体（以下「(a)成分」と記す）由来の単位1重量%以上と、疎水性不飽和単量体（以下「(b)成分」と記す）由来の

単位99重量%以下とからなる重合体である上記の化粧料、及び(a)成分の不飽和単量体下記一般式(1)～(5)で示される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体である前記化粧料にも存している。

【0006】

【化6】

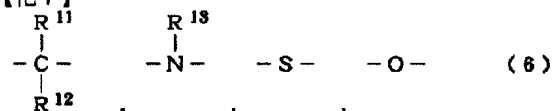


【0007】式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を、R<sup>2</sup>～R<sup>5</sup>は同一でも異っていてもよい炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基又は炭素原子数7～24のアラルキル基を、Xは2価の結合基を、mは0又は1の整数を、nは0～4の整数を、pは0～3の整数を、Yは下記式(6)で示される2価の結合基を、R<sup>6</sup>～R<sup>13</sup>の内少なくとも1つは、下記式

(7)で示される不飽和基を、他のR<sup>6</sup>～R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、又は炭素原子数7～24のアラルキル基を、aとbは1～10の整数を、それぞれ示す。

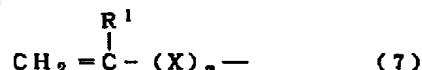
【0008】

【化7】



【0009】

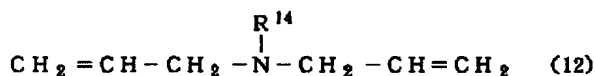
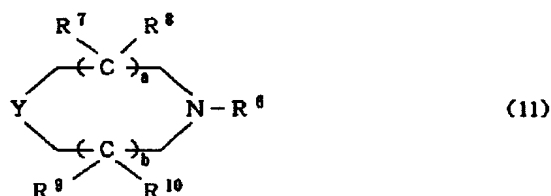
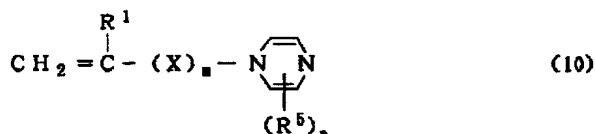
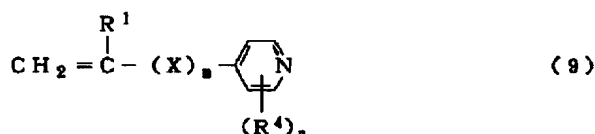
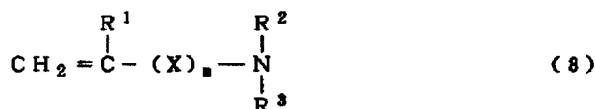
【化8】



【0010】本発明の別の要旨は、前記アミノキシド基含有重合体中の(a)成分由来の単位の含有割合が1～50重量%である上記の爪用化粧料、前記アミノキシド基含有重合体中の(a)成分由来の単位の含有割合が15～100重量%である上記の皮膚用化粧料及び前記アミノキシド基含有重合体が窒素を含有する前駆体単量体を含む単量体を重合した後、これをオキシド化することによって得られたものである上記の化粧料にも存している。本発明の要旨は、上記の窒素を含有する前駆体単量体が下記式(8)～(12)で示される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体である上述の化粧料にも存している。

【0011】

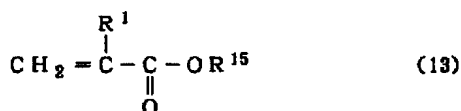
## 【化9】



【0012】式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^{14}$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{Y}$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $m$ ,  $n$ 及び $p$ の定義は前記式(1)～(5)におけるものと同じである。本発明のもう一つの要旨は、疎水性不飽和単量体が下記一般式(13)で示される化合物である上述の化粧料、及び

## 【0013】

## 【化10】



【0014】式中 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を、 $\text{R}^{15}$ は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数3～24のシクロアルキル基又は炭素原子数7～24のアラルキル基を示す。当該化粧料中のアミノオキシド基含有重合体の含有量が1～30重量%である化粧料、にも存している。

## 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

## (1) アミノオキシド基含有重合体

本発明において用いるアミノオキシド基含有重合体とは、(a)アミノオキシド基を含む不飽和単量体

((a)成分)由来の単位からなる単独重合体の構造を有するもの、又はアミノオキシド基含有不飽和単量体由来の単位と疎水性不飽和単量体((b)成分)由来の単

位からなる共重合体の構造を有するものであり、好ましくは、アミノオキシド基含有単量体に基づく構造単位を1重量%以上好ましくは15重量%以上、より好ましくは30重量%以上を含む重合体の構造を有するものであって、その重量平均分子量が5,000～1,000,000の範囲にあるものである。

【0016】このような重合体は、例えば、下記(i)～(ii)の方法により得ることができ、結果的に重合体中にアミノオキシド基含有不飽和単量体由来の単位に相当する構造単位を有するに至ったものをも含むものである。

(i) 窒素含有単量体をオキシド化して得られたアミノオキシド基含有単量体(a)を重合させる方法。

(ロ) 窒素含有単量体を重合した後、窒素含有基をオキシド化する方法。

(ハ) 反応活性な官能基を持つ単量体を重合した後、当該官能基と反応しうる活性基及びアミノオキシド基を併せ持つ物質を反応させる方法。

(ニ) 反応活性な官能基を持つ単量体を重合した後、当該官能基と反応しうる活性基及び窒素含有基とを併せ持つ物質と反応させ、次に窒素含有基をオキシド化する方法。なお、これらの方法の内、(ロ)の方法が好ましい。

【0017】また、本発明に用いるアミノオキシド基含有重合体が、疎水性不飽和単量体由来の単位を有する場合も、当該単量体との共重合の前又は後に、上記の方法

を適用すればよい。

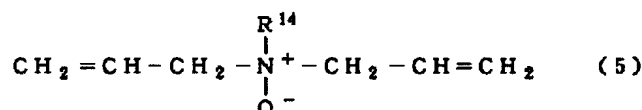
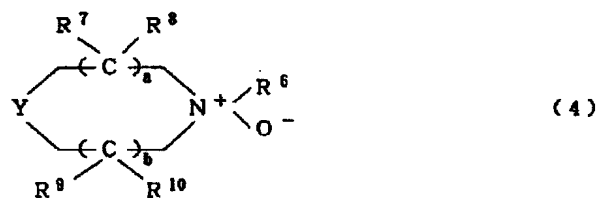
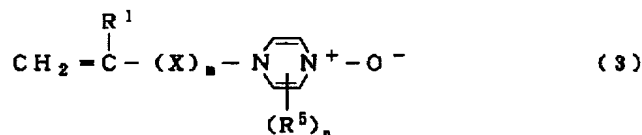
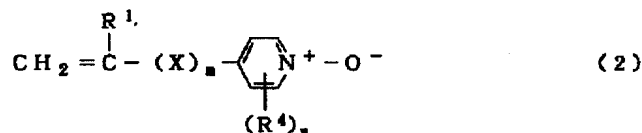
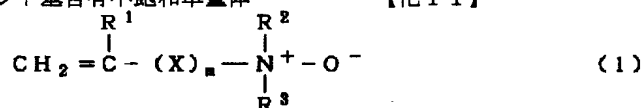
(2) アミノオキシド基含有不飽和単量体 (a) 成分)

本発明に用いるアミノオキシド基含有不飽和単量体

((a) 成分) としては、下記一般式 (1) ~ (5) で示される単量体が好適である。

【0018】

【化11】

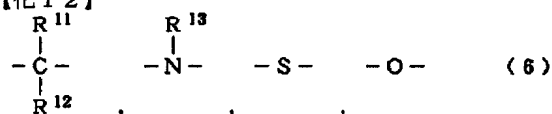


【0019】式中、R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基を、R<sup>2</sup> ~ R<sup>5</sup> は同一でも異っていてもよい炭素原子数 1 ~ 24 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 24 のアリール基又は炭素原子数 7 ~ 24 のアラルキル基を、X は 2 価の結合基を、m は 0 又は 1 の整数を、n は 0 ~ 4 の整数を、p は 0 ~ 3 の整数を、Y は下記式 (6) で示される 2 価の結合基を、R<sup>6</sup> ~ R<sup>13</sup> の内少なくとも 1 つは、下記式

(7) で示される不飽和基を、他の R<sup>6</sup> ~ R<sup>13</sup> 及び R<sup>14</sup> は水素原子、炭素原子数 1 ~ 24 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 24 のアリール基、又は炭素原子数 7 ~ 24 のアラルキル基を、a と b は 1 ~ 10 の整数を、それぞれ示す。

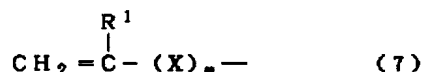
【0020】

【化12】



【0021】

【化13】



【0022】一般式 (1) で示される単量体としては、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、(以下、アクリレートとメタクリレートとを併せて「(メタ)アクリレート」と略記し、また、アクリルアミドとメタクリルアミドを併せて「(メタ)アクリルアミド」、アクリロイルとメタクリロイルとを併せて「(メタ)アクリロイル」、アクリル酸とメタクリル酸とを併せて「(メタ)アクリル酸」とそれぞれ略記する。)、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピオン酸ビニル、p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミノエ













JIS K5400の6.16に準じて行った。「○」は「屈曲に耐える」と判定されたもの。「×」は「屈曲に耐える」と判定されなかったもの。

(3) 耐水性

試料をガラス板に0.1mmの厚さにパーコーターを用いて塗布し、乾燥後精製水中に1時間浸漬した後、剥がれや白濁などの変色を評価した。

「○」は「剥がれ無し、変色なし」

「△」は「剥がれ無し、変色（白濁）有り」

「×」は「剥がれ、変色有り」

(4) 乾燥性

試料をガラス板に0.1mmのパーコーターを用いて塗

布し、指で触っても変化がなくなるまでの時間を測定した。

「○」は「10分以内」

「×」は「10分以上」

(5) 接着性

25℃、相対湿度60%の条件下で試料を爪にネイルエナメル筆にて塗布し、乾燥させ、20分後にミクロスパチュラにて皮膜を表面より削り取り、その削れ度（削れにくさ）を観察し、下記基準で評価した。

10 「○」は「良好」

「×」は「不良」

フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 幸男

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

Fターム(参考) 4C083 AB242 AB442 AC102 AC561

AC862 AD071 AD072 AD132

AD162 CC02 CC28 DD23

DD27 DD28 EE05 EE07 FF01

FF05